

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-301873

(43)Date of publication of application : 15.10.2002

(51)Int.Cl. B41M 5/30  
C07C317/22  
C07C323/52

(21)Application number : 2001-106360 (71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 04.04.2001 (72)Inventor : SATO SHINICHI  
KAWAKAMI TADASHI  
FUJII HIROSHI  
HIDAKA TOMOYA

## (54) RECORDING MATERIAL AND RECORDING SHEET

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a recording material and a recording sheet, not causing fogging and excellent in a dynamic color development sensitivity, especially, in resistance to wet heat, resistance to heat, resistance to light, resistance to plasticizer, resistance to water or the like.

**SOLUTION:** The recording material contains at least respective one kind of a color development dye, a compound (1) and a diphenyl sulfonic compound having at least one or more of hydroxide group in a substitute group while the recording sheet is provided with a recording material layer formed of the recording material. [R1, R2 show hydrogen atom or alkyl group, a shows 1-6, b shows 0-2, m1, m2 show 0-3, (m1, m2 are not 0 simultaneously). R3, R4 show alkyl group or the like, m3, m4 show 0-2, M



shows CO or NR5CO (R5 is hydrogen atom or the like). (when M is CO, m1 is 1 and when m1 is 0 and M is NR5CO, b is not 0)].

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

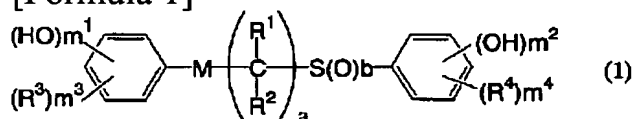
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Formula (1)

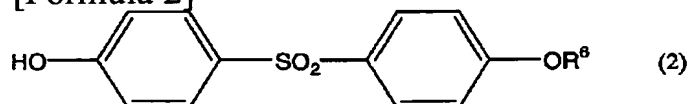
[Formula 1]



R1 and R2 express independently a hydrogen atom, or C1 - C6 alkyl group among [type, respectively, a expresses the integer of 1-6, b expresses 0, 1, or 2, and m1 and m2 express independently the integer of 0, or 1-3, respectively. However, m1 and m2 are not 0 at coincidence. R3 and R4 express independently a nitro group, a carboxyl group, a halogen atom, C1 - C6 alkyl group, or C2 - C6 alkenyl radical, respectively. m3 and m4 The integer of 0, 1, or 2 is expressed independently, respectively, when m3 and m4 are 2, respectively, R3 may differ from R4, respectively, and M is CO or NR5CO (R5 expresses a hydrogen atom, or C1 - C6 alkyl group among a formula.). It expresses. However, when M is CO, m1 is 1, m1 is 0, and b is not 0 when M is NR5CO. ] The record ingredient which comes out and is characterized by containing at least one sort of the diphenylsulfone compound which has at least one or more hydroxyl groups in at least one sort and substituent of the compound expressed.

[Claim 2] The diphenylsulfone compound which has at least one or more hydroxyl groups in said substituent is a formula (2).

[Formula 2]



(-- R6 expresses among a formula the aralkyl radical which may have C1 - C6 alkyl group, C2 - C6 alkenyl radical, C3 - C8 cycloalkyl radical, or the substituent.) -- record ingredient according to claim 1 which is the compound expressed.

[Claim 3] The diphenylsulfone compound which has at least one or more hydroxyl groups in said substituent is a record ingredient according to claim 1 which is - dihydroxy diphenylsulfone, or 4 and 4'2, 4'-dihydroxy diphenylsulfone.

[Claim 4] The record ingredient according to claim 1 to 3 which comes to carry out 10-500 weight section combination of the diphenylsulfone compound which has at least one or more hydroxyl groups in said substituent to the compound 100 weight

section expressed with said formula (1).

[Claim 5] A base material sheet and the record sheet which has the record ingredient layer which it comes to form from a record ingredient according to claim 1 to 4 on this base material sheet.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the record ingredient excellent in dynamic coloring sensibility and image shelf life especially resistance to moist heat, thermal resistance, lightfastness, plasticizer-proof nature, a water resisting property, etc., and the record sheet which has the record ingredient layer which it comes to form from this record ingredient on a base material sheet.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the record ingredient using coloring by the reaction of a color-enhancing color and a developer can be recorded in a short time with comparatively easy equipment, without performing complicated processing of development fixing etc., it is widely used for a thermal recording ingredient or pressure-sensitive reproduction materials for output record, such as facsimile and a printer, etc. The image which these record ingredients colored promptly, and the white degree of a non-colored part (henceforth "natural complexion") was held, and colored, and the high thing of \*\*\*\*\* of natural complexion are demanded. Especially, in recent years, a record ingredient comes to be used so much in the field by which the dependability of a record image is thought as important, and what has the preservation stability which was excellent to humidity, heat, light, water, a plasticizer (it contains in polymeric materials), etc. has been required.

[0003] However, it is difficult to obtain what satisfies all demands mentioned above only with one sort of developers. Moreover, the record ingredient which can fully be satisfied was found out in no fields, such as dynamic coloring sensibility -- the phenomenon (so-called "natural complexion fogging") in which natural complexion (non-colored section) colors the developer which has resistance to moist heat, and the developer which has lightfastness after thermal paper creation although mixed use etc. has been tried may arise -- resistance to moist heat, thermal resistance, lightfastness, plasticizer-proof nature, and a water resisting property.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it a technical problem to offer the record ingredient which is made in view of this actual condition, does not have natural complexion fogging, and was excellent in dynamic coloring sensibility, and was excellent in the shelf life of an image especially resistance to moist heat, thermal resistance, lightfastness, plasticizer-proof nature, and a water

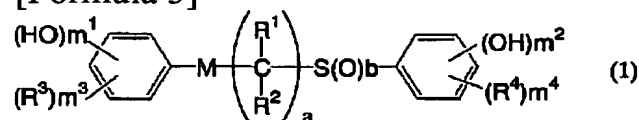
resisting property, and the record sheet which has the record ingredient layer which it comes to form from this record ingredient at a list on a base material sheet.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention is the 1st formula (1).

[0006]

[Formula 3]



[0007] R1 and R2 express independently a hydrogen atom, or C1 - C6 alkyl group among [type, respectively, a expresses the integer of 1-6, b expresses 0, 1, or 2, and m1 and m2 express independently the integer of 0, or 1-3, respectively. However, m1 and m2 are not 0 at coincidence.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-301873

(P2002-301873A)

(43) 公開日 平成14年10月15日 (2002. 10. 15)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

サーチワード(参考)

B 4 1 M 5/30

C 0 7 C 317/22

2 H 0 2 6

C 0 7 C 317/22

323/52

4 H 0 0 6

323/52

B 4 1 M 5/18

1 0 8

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-106360(P2001-106360)

(22) 出願日 平成13年4月4日(2001. 4. 4)

(71) 出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 佐藤 真一

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達

株式会社機能製品研究所内

(72) 発明者 川上 匡

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達

株式会社機能製品研究所内

(74) 代理人 100108419

弁理士 大石 治仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録材料及び記録シート

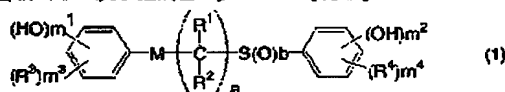
(57) 【要約】

【課題】 地肌カブリがなく、動的発色感度が優れ、特に耐湿熱性、耐熱性、耐光性、耐可塑性、耐水性等に優れた記録材料及び記録シートを提供する。

【解決手段】 発色性染料、化合物(1)及び置換基に少\*

\*なくとも1つ以上の水酸基を持つジフェニルスルホン化合物のそれぞれ少なくとも1種を含有する記録材料、並びに該記録材料から形成された記録材料層を有する記録シート。

【化1】



〔R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は水素原子又はアルキル基を表し、aは1～6を表し、bは0～2を表し、m<sup>1</sup>、m<sup>2</sup>は0～3を表す(m<sup>1</sup>、m<sup>2</sup>は同時に0ではない)。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はアルキル基等を表し、m<sup>3</sup>、m<sup>4</sup>は0～2を表し、Mは

CO又はNR<sup>5</sup>CO(R<sup>5</sup>は水素原子等)を表す(MがCOのとき、m<sup>1</sup>は1であり、m<sup>2</sup>が0、MがNR<sup>5</sup>COのときは、bは0ではない)。]

(2)

特開2002-301873

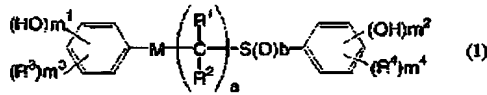
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)

【化1】

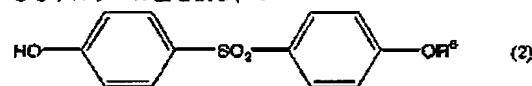


【式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して水素原子又は  $C1 \sim C6$  アルキル基を表し、 $a$  は  $1 \sim 6$  の整数を表し、 $b$  は  $0, 1$  又は  $2$  を表し、 $m^1$  及び  $m^2$  は、それぞれ独立して  $0$  又は  $1 \sim 3$  の整数を表す、但し、 $m^1$  及び  $m^2$  は同時に  $0$  ではない。 $R^3$  及び  $R^4$  は、それぞれ独立してニトロ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、 $C1 \sim C6$  アルキル基又は  $C2 \sim C6$  アルケニル基を表し、\*

\*  $m^3$  及び  $m^4$  は、それぞれ独立して  $0, 1$  又は  $2$  の整数を表し、 $m^3$  及び  $m^4$  がそれぞれ  $2$  のとき、 $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ異なってもよく、 $M$  は、 $CO$  又は  $NR^5CO$  (式中、 $R^5$  は、水素原子又は  $C1 \sim C6$  アルキル基を表す。)を表す。但し、 $M$  が  $CO$  の場合は、 $m^1$  は  $1$  であり、 $m^1$  が  $0$  で、 $M$  が  $NR^5CO$  のとき、 $b$  は  $0$  ではない。)で表される化合物の少なくとも  $1$  種、及び置換基に少なくとも  $1$  つ以上の水酸基を持つジフェニルスルホン化合物の少なくとも  $1$  種を含有することを特徴とする記録材料。

【請求項2】前記置換基に少なくとも  $1$  つ以上の水酸基を持つジフェニルスルホン化合物は、式(2)

【化2】



(式中、 $R^6$  は  $C1 \sim C6$  アルキル基、 $C2 \sim C6$  アルケニル基、 $C3 \sim C8$  シクロアルキル基又は置換基を有しているもよいアルキル基を表す。)で表される化合物である請求項1記載の記録材料。

【請求項3】前記置換基に少なくとも  $1$  つ以上の水酸基を持つジフェニルスルホン化合物は、 $4, 4'$ -ジヒドロキシジフェニルスルホン又は  $2, 4'$ -ジヒドロキシジフェニルスルホンである請求項1記載の記録材料。

【請求項4】前記置換基に少なくとも  $1$  つ以上の水酸基を持つジフェニルスルホン化合物を、前記式(1)で表される化合物  $100$  重量部に対して、 $10 \sim 500$  重量部配合してなる請求項1～3のいずれかに記載の記録材料。

【請求項5】基材シートと、該基材シート上に請求項1～4のいずれかに記載の記録材料から形成されてなる記録材料層を有する記録シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、動的発色感度及び画像保存性、特に耐湿熱性、耐熱性、耐光性、耐可塑性、耐水性等に優れた記録材料、及び基材シート上に該記録材料から形成されてなる記録材料層を有する記録シートに関する。

【0002】

【従来の技術】発色性染料と顕色剤との反応による発色を利用した記録材料は、現像定着等の煩雑な処理を施すことなく比較的簡単な装置で短時間に記録出来ることから、ファクシミリ、プリンター等の出力記録のための感熱記録材料又は感圧複写材料等に広く使用されている。これらの記録材料は、速やかに発色し、未発色部分(以下、「地肌」という。)の白度が保持され、かつ、発色した画像及び地肌の堅牢性の高いものが要望される。特

に、近年においては、記録材料は記録画像の信頼性が重視される分野で多量に使用されるようになり、湿度や熱、光、水、可塑性(高分子材料に含有される)等に対して優れた保存安定性を有するものが要求されてきている。

【0003】しかしながら、 $1$  種の顕色剤のみでは上述した要求をすべて満足するものを得ることは困難である。また、耐湿熱性を有する顕色剤と耐光性を有する顕色剤とを混合使用等も試みられてきたが、感熱紙作成後、地肌(未発色部)が着色する現象(いわゆる「地肌カブリ」)が生じる場合がある等、動的発色感度、耐湿熱性、耐熱性、耐光性、耐可塑性及び耐水性等のすべての面において、十分に満足できる記録材料は見出されていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる実状に鑑みてなされたものであり、地肌カブリがなく、動的発色感度が優れ、かつ画像の保存性、特に耐湿熱性、耐熱性、耐光性、耐可塑性及び耐水性に優れた記録材料、並びに基材シート上に該記録材料から形成されてなる記録材料層を有する記録シートを提供することを課題とする。

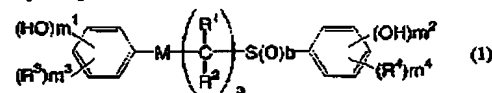
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は第1に、式

(1)

【0006】

【化3】



【0007】【式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立し



(3)

特開2002-301873

3

4

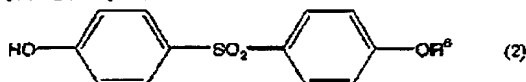
て水素原子又はC1～C6アルキル基を表し、aは1～6の整数を表し、bは0、1又は2を表し、 $m^1$ 及び $m^2$ は、それぞれ独立して0又は1～3の整数を表す。但し、 $m^1$ 及び $m^2$ は、同時に0ではない。 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して、ニトロ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、C1～C6アルキル基又はC2～C6アルケニル基を表し、 $m^3$ 及び $m^4$ は、それぞれ独立して0、1又は2の整数を表し、 $m^3$ 及び $m^4$ がそれぞれ2のとき、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ異なってもよく、Mは、CO又は $NR^5CO$ （式中、 $R^5$ は、水素原子又はC1～C6アルキル基を表す。）を表す。但し、MがC\*

\*Oのとき、 $m^1$ は1であり、 $m^2$ が0で、Mが $NR^5CO$ のとき、bは0ではない、1で表される化合物の少なくとも1種、及び置換基に少なくとも1つ以上の水酸基を持つジフェニルスルホン化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする記録材料を提供する。

【0008】本発明においては、前記置換基に少なくとも1つ以上の水酸基を持つジフェニルスルホン化合物は、式(2)

【0009】

【化4】



【0010】（式中、 $R^6$ はC1～C6アルキル基、C2～C6アルケニル基、C3～C8シクロアルキル基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。）で表される化合物、4、4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン又は2、4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのいずれかであるのが好ましい。

【0011】また、本発明の記録材料は、前記置換基に少なくとも1つ以上の水酸基を持つジフェニルスルホン化合物を、前記式(1)で表される化合物100重量部に対して10～500重量部配合してなるのが好ましい。

【0012】本発明は第2に、基材シートと、該基材シート上に第1の発明の記録材料から形成されてなる記録材料層を有する記録シートを提供する。

【0013】本発明の記録材料から形成される記録材料層は、動的発色感度が優れ、かつ画像の保存性、特に耐湿熱性、耐熱性、耐光性、耐可塑性及び耐水性に優れている。また、従来の顔色剤同士の混合使用で見られるような、地肌カブリを生じない。本発明において、動的発色感度とは、熱ヘッド（サーマルプリンター）にて通常のパルス幅（0.2～1.8msec）の範囲で熱エネルギーを瞬時に感熱紙にかけ、発色濃度を測定して得られる感度をいう。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の記録材料は、前記式

(1)で表される化合物の少なくとも1種を含有してなる。式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立して水素原子、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル基等のC1～6アルキル基を表す。aは1～6の整数を表し、bは0、1又は2を表す。

【0015】 $m^1$ 及び $m^2$ は、それぞれ独立して0又は1～3の整数を表す。但し、本発明化合物はフェノール性水酸基を少なくとも1つは有している必要があるため、 $m^1$ 及び $m^2$ が共に0である化合物は除かれる。

【0016】 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して、ニトロ基；カルボキシル基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル基等のC1～6アルキル基；プロベニル、イソプロベニル、ブチル基等のC2～6アルケニル基を表す。

【0017】 $m^3$ 及び $m^4$ は、それぞれ独立して0、1又は2を表し、Mは、CO又は $NR^5COR^5$ を表す。 $R^5$ は、水素原子；メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル基等のC1～6アルキル基を表す。但し、MがCOの場合は、 $m^1$ は1であり、 $m^2$ が0、Mが $NR^5CO$ 、かつ、bが0である化合物は除かれる。

【0018】これらの中でも、本発明においては、式(1)中、Mが $NR^5CO$ である化合物が好ましく、Mが $NHCO$ である化合物であるのがより好ましい。かかる式(1)で表される化合物としては、例えば、N-(2'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリン、N-(2'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-3-ヒドロキシアニリン、N-(2'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-4-ヒドロキシアニリン、N-(3'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリン、N-(3'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-3-ヒドロキシアニリン、N-(3'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-4-ヒドロキシアニリン、N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリン、N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-3-ヒドロキシアニリン、N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-4-ヒドロキシアニリン等が挙げられる。

【0019】前記式(1)で表される化合物は、例えば、特開平4-217657号公報記載の方法等の公知の方法に従って製造することができる。

【0020】本発明の記録材料は、さらに置換基に少なくとも1つ以上の水酸基を持つジフェニルスルホン化合物

(4)

特開2002-301873

5

6

物の少なくとも1種を含有してなる。置換基に少なくとも1つ以上の水酸基を持つジフェニルスルホン化合物としては、例えば、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、前記式(2)で表される化合物、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアリルジフェニルスルホン、3, 4'-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラプロモジフェニルスルホン等が挙げられる。

【0021】これらの中でも、前記式(2)で表される化合物、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン又は2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのいずれかが好ましい。式(2)中、R<sup>6</sup>は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル基等のC1~C6アルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニル、2-ブチニル基等のC2~C6アルケニル基；シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル基等のC3~C8シクロアルキル基；又は、ベンジル、α-メチルベンジル、4-メチルベンジル基等の置換基を有していてもよいアルキル基；を表す。前記式(2)で表される化合物としては、前記R<sup>6</sup>が、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル基等のC2~4アルキル基である化合物がより好ましく、イソプロピル基である化合物が特に好ましい。

【0022】前記式(2)で表される化合物は、公知の方法、例えば、特開昭50-116446号公報、特開昭51-98239号公報、特開昭64-9970号公報、特開平5-255234号公報、特開平6-251248号公報、特開平2-23587号公報、特開平2-282358号公報、特開平3-101656号、特開平3-206073号公報、特許公報第2500532号、特開2000-273084号等に記載された方法に従って製造することができる。

【0023】本発明に用いられる発色性染料としては、顔色剤と接触することにより発色する発色性染料であれば特に制限はない。例えば、フルオラン系、フタリド系、ラクタム系、トリフェニルメタン系、フェノチアジン系、スピロピラン系等の発色性染料等を挙げることができる。これらの中でも、フルオラン系又はフタリド系の発色性染料が好ましく使用される。

【0024】フルオラン系の発色性染料としては、例えば、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ビロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ビペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-(m-トリフロロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エトキシプロピル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-フロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノベンゾ[a]フルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジペンチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジペンチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-(N, N'-ジペンチルアミノ)フルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン2, 4-ジメチル-6-(4-ジメチルアミノフェニル)アミノフルオラン等が挙げられる。

フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ビロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ビペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-(m-トリフロロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エトキシプロピル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-フロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノベンゾ[a]フルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジペンチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジペンチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-(N, N'-ジペンチルアミノ)フルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン2, 4-ジメチル-6-(4-ジメチルアミノフェニル)アミノフルオラン等が挙げられる。

【0025】また、フタリド系の発色性染料としては、3-[4-(4-(4-アニリノ)-アニリノ)アニリノ]-6-メチル-7-クロロフルオラン、3, 3-ビス[2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)ビニル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 6, 6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ(フルオレン-9, 3'-フタリド)、3, 3-ビス(4'-ジエチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド等が挙げられる。

【0026】これらの発色性染料は1種単独で、あるいは2種以上を混合して使用することができる。例えば、赤色、青色、緑色の3原色の発色性染料又は黒発色性染料を混合使用して真に黒色に発色する記録材料を製造することができる。本発明の記録材料において、式

(1)で表される化合物の含有量は、発色性染料100重量部に対して、通常10~500重量部、好ましくは50~300重量部、更に好ましくは100~200重量部の範囲である。式(1)で表される化合物の含有量が10重量部未満の場合には、充分な発色飽和度が得られなくなるおそれがある。また、500重量部を超える場合には、特に悪影響がでるとは考えられないが、一般的顔色剤使用量が多くなりすぎ、感熱紙のコストの上昇が生じるため好ましくない。

【0027】また、前記置換基に少なくとも1つ以上の水酸基を持つジフェニルスルホン化合物の含有量は、式(1)で表される化合物100重量部に対して、通常10~500重量部、好ましくは10~300重量部、より好ましくは10~100重量部の範囲である。前記置換基に少なくとも1つ以上の水酸基を持つジフェニルス

(5)

特開2002-301873

7

8

ルホン化合物の含有量が10重量部未満の場合には、画像耐湿熱性、画像耐可塑性が低下する。また、500重量部を超える場合には、画像の耐光性の低下が生じる場合がある。

【0028】なお、式(1)で表される化合物及び前記置換基に少なくとも1つ以上の水酸基を持つジフェニルスルホン化合物は、同じ化合物でも結晶化度や結晶形が異なったもの、アモルファス状のもの、溶媒の付加物等が存在する。これらの化合物を使用した場合、記録材料の地肌や感度が改善される場合がある。例えば、結晶化度の高いものはアモルファスのものに比べて地肌の白色度、地肌の耐熱性に優れている。また、これら化合物の粒径を細かくすることにより感度を改善することができる。

【0029】本発明の記録材料には、さらに他の顔色剤、他の画像安定剤、増感剤、填料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等を必要に応じて含有させることができる。

【0030】他の顔色剤としては、感熱記録材料用のものと、感圧記録材料用のものが挙げられるが、前者としては、例えば、ビスフェノールA、4, 4'-sec-ブチリデンビスフェノール、4, 4'-ジシクロヘキシリデンビスフェノール、2, 2'-ジメチル-3, 3'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、ペンタメチレン-ビス(4-ヒドロキシベンゾエート)、2, 2'-ジメチル-3, 3'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサンのビスフェノール化合物；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、1, 7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)ジエチルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルチオエーテル等の含硫黄ビスフェノール化合物；

【0031】4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸イソブチル、4-ヒドロキシ安息香酸クロロベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸メチルベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸ジフェニルメチル等の4-ヒドロキシ安息香酸エステル類；安息香酸亜鉛、4-ニトロ安息香酸亜鉛等の安息香酸金属塩、4-(2-(4-メトキシフェニルオキシ)エチルオキシ)サリチル酸等のサリチル酸類；サリチル酸亜鉛、ビス[4-(オクチルオキシカルボニルアミノ)-2-ヒドロキシ安息香酸]亜鉛等のサリチル酸金属塩；

【0032】4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシフタル酸ジシクロヘキシル、4-ヒドロキシフタル酸ジフェニル等の4-ヒドロキシフタル酸ジエステ

ル類；2-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン等のヒドロキシナフトエ酸のエステル類；トリプロモメチルフェニルスルホン等のトリハロメチルスルホン類；4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン等のスルホニルウレア類；ヒドロキシアセトフェノン、p-フェニルフェノール、4-ヒドロキシフェニル酢酸ベンジル、p-ベンジルフェノール、ヒドロキノン-モノベンジルエーテル、2, 4-ジヒドロキシ-2'-メトキシベンズアニリド、テトラシアノキノジメタン類；等を挙げることができる。

【0033】また、感圧記録材料用の顔色剤としては、例えば、酸性白土、活性白土、アパタルジャイト、ベントナイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸亜鉛、珪酸錫、焼成カオリン、タルク等の無機酸性物質；シュウ酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、ステアリン酸等の脂肪酸カルボン酸；安息香酸、p-ト-ブチル安息香酸、フタル酸、没食子酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-フェニルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、3, 5-ジ-ト-ブチルサリチル酸、3-メチル-5-ベンジルサリチル酸、3-フェニル-5-(2, 2'-ジメチルベンジル)サリチル酸、3, 5-ジ-(2-メチルベンジル)サリチル酸、2-ヒドロキシ-1-ベンジル-3-ナフトエ酸等の芳香族カルボン酸；これら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、チタン等の金属塩；p-フェニルフェノール-ホルマリン樹脂、p-ブチルフェノール-アセチレン樹脂等のフェノール樹脂系顔色剤；これらフェノール樹脂系顔色剤と上記芳香族カルボン酸の金属塩との混合物；等を挙げることができる。

【0034】他の画像保存安定剤としては、例えば、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)-ジフェニルスルホン、4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン等のエポキシ基含有ジフェニルスルホン類；1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、4-[α-(ヒドロキシメチル)ベンジルオキシ]-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、2-プロパノール誘導体、サリチル酸誘導体、オキシナフトエ酸誘導体の金属塩(特に亜鉛塩)、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ト-ブチルフェニル)フォスフェイトの金属塩、その他水不溶性の亜鉛化合物等を挙げることができる。

【0035】増感剤としては、例えば、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；ベンズアミド、ステアリン酸アニリド、アセト酢酸アニリド、チオアセトアニリド等のアニリド類；シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)、シュウ酸ジ(4-クロロベンジル)、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、イソフタル酸ジベンジル、ビス(ト-ブチルフェノール)類；ジフェニルスルホン及びその誘導体；4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホ

(6)

特開2002-301873

9

19

ン、4, 4'-ジエトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジプロポキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジイソプロポキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジイソブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジペンチルオキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヘキシルオキシジフェニルスルホン等の4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類；2, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジエトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジプロポキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジイソプロポキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジブトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジイソブトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジペンチルオキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヘキシルオキシジフェニルスルホン等の2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類；

【0036】1, 2-ビス(フェノキシ)エタン、1, 2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2-ナフトールベンジルエーテル、ジフェニルアミン、カルバゾール、2, 3-ジ-*m*-トリルブタン、4-ベンジルビフェニル、4, 4'-ジメチルビフェニル、*m*-ターフェニル、ジ-β-ナフチルフェニレンジアミン、1-ヒドロキシ-ナフトエ酸フェニル、2-ナフチルベンジルエーテル、4-メチルフェニル-ビフェニルエーテル、2, 2-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)エタン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-4'-メチルジフェニルメタン、炭酸ジフェニル等を挙げることができる。これらの中でも、好ましくは、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2-ナフチルベンジルエーテル等のエーテル類；*m*-ターフェニル、4-ベンジルビフェニル、シユウ酸ジ(4-メチルベンジル)等の芳香族炭化水素類；ジフェニルスルホン、ジフェニルスルホンの誘導体；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類及び2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類；である。

【0037】填料としては、例えば、シリカ、クレイ、カオリン、焼成カオリン、タルク、サテンホワイト、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、プラスチックピグメント等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、アルカリ土類金属の塩、より好ましくは炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩である。分散剤としては、例えば、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩、脂肪酸塩等を挙げることができる。

【0038】酸化防止剤としては、例えば、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-プロピルメチレンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-*t*-ブチル-5-メチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4-[4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル]フェノール等を挙げることができる。

【0039】滅菌剤としては、例えば、脂肪族高級アルコール、ポリエチレングリコール、グアニジン誘導体等を挙げることができる。結着防止剤としては、例えば、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、カルナウバワックス、パラフィンワックス、エステルワックス等を挙げることができる。

【0040】光安定剤としては、例えば、フェニルサリシレート、*p*-*t*-ブチルフェニルサリシレート、*p*-オクチルフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤；2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'')-6''-テトラヒドロフタルイミドメチル]-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2*H*-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、

【0041】2-(2'-ヒドロキシ-3'-ウンデシ

(7)

特開2002-301873

11

ル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ウンデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-トリデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-テトラデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ペンタデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ヘキサデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルヘプシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルオクシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-プロピルオクシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-プロピルヘプシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-プロピルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-エチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-エチルヘプシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール。

【0042】2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1'-エチルオクシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-プロピルオクシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-プロピルヘプシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-プロピルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)]フェノール、ポリエチレングリコールとメチル-3-[3-ヒドロキシ-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとの縮合物等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2'-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤；ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)エステル、2-(3,5-ジ-tert-ブチル)マロン酸-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)エステル等のヒンダードアミン系紫外線吸収剤；1,8-ジヒドロキシ-2-アセチル-3-メチル-6-メトキシナフタレン；等を挙げることができる。

12

10

20

30

40

50

【0043】蛍光増白剤としては、例えば、4,4'-ビス[2-アニリノ-4-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4,4'-ビス[2-アニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4,4'-ビス[2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4,4'-ビス[2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4,4'-ビス[2-m-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4-[2-p-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]-4'-[2-m-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩、4,4'-ビス[2-p-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩。

【0044】4,4'-ビス[2-(2,5-ジスルホアニリノ)-4-フェノキシアミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩、4,4'-ビス[2-(2,5-ジスルホアニリノ)-4-(p-メトキシカルボニルフェノキシ)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩、4,4'-ビス[2-(p-スルホフェノキシ)-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩、4,4'-ビス[2-(2,5-ジスルホアニリノ)-4-ホルマリニアミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩、4,4'-ビス[2-(2,5-ジスルホアニリノ)-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩等が挙げられる。

【0045】上述した顔料、画像安定剤、増感剤、填料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等は、それぞれ1種単独あるいは2種以上を配合することができる。それぞれの配合量は、発色性染料1重量部に対して、通常0.1~15重量部、好ましくは1~10重量部の範囲である。

(8)

特開2002-301873

13

【0046】本発明の記録材料は、発色性染料、前記式(1)で表される化合物及び前記置換基に少なくとも1つ以上の水酸基を持つシフェニルスルホン化合物の所定量と、所望により他の成分を添加、混合することによって製造することができる。各成分を混合する方法としては、分散媒を用いないで混合する方法、又は分散媒を用いて混合する方法が挙げられる。分散媒を用いないで混合する方法としては、例えば、粉体同士で混合する方法、各成分を溶融させて混合する溶融混合する方法等が挙げられる。

【0047】また、分散媒を用いて混合する方法としては、例えば、各成分をポリビニルアルコールやセルロース等の分散媒に添加して分散させることにより分散液をそれぞれ調製した後、それぞれの分散液を混合する方法等が挙げられる。

【0048】本発明の記録シートは、基材シート上に本発明の記録材料から形成されてなる記録材料層を有する。基材シートとしては、紙基材シート、合成樹脂フィルム又は合成樹脂シート等が挙げられる。紙基材シートとしては、例えば、薄葉紙、クラフト紙、チタン紙、リスター紙、板紙、上質紙、コート紙、アート紙、硫酸紙、グラシン紙、パーチメント紙、パラフィン紙等が挙げられる。合成樹脂フィルム又は合成樹脂シートとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリスチレン、三酢酸セルロース、セロハン、ポリカーボネート等のフィルム又はシートが挙げられる。これらの中でも、本発明においては、紙基材シートの使用が好ましい。基材シートの厚みは特に制限はないが、通常1～500 $\mu\text{m}$ 程度である。

【0049】記録材料層は、例えば、記録材料の溶液又は分散液を基材シート上に公知の塗工法により塗工することにより形成することができる。塗工量は、記録材料の溶液又は分散液の濃度にもよるが、通常乾燥後で0.1～100 $\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは1～20 $\text{g}/\text{m}^2$ の範囲である。

【0050】本発明の記録材料の溶液又は分散液を基材シート上に塗布する方法としては、例えば、ロールコート法、カーテンフローコート法、マイヤバーコート法、リパースコート法、グラビアコート法、グラビアリパースコート法、エアナイフコート法、キスコート法、ブレードコート法、スミーズコート法、ロールナイフコート法等が挙げられる。

【0051】さらに、記録材料層は基材シート上に直接形成されてもよいし、例えばアンカーコート層等の他の層を介在させて形成することもできるし、記録材料層上

14

にさらに保護層を形成することもできる。かかるアンカーコート層及び保護層は、公知の合成樹脂の1種又は2種以上を含む溶液又は分散液から形成でき、前述の他の顔色剤、他の画像安定剤、増感剤、填料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤及び蛍光増白剤等を必要に応じて含有させることができる。

【0052】これらの中でも、本発明の記録シートは、感熱記録紙や感圧複写紙であるのが好ましい。感熱記録紙は、例えば、発色性染料の微粒子及び記録材料の微粒子をそれぞれポリビニルアルコールやセルロース等の水溶性結合剤の水溶液中に分散させて分散液を調製し、得られた分散液を基材シート上に塗布し、乾燥することにより製造することができる。

【0053】また、感圧複写紙は、例えば、公知の方法によりマイクロカプセル化した発色性染料を適当な分散剤によって分散させ発色性染料分散液を調製し、該分散液を第1の紙基材シート上に塗布して発色性染料シートを作成し、一方、顔色剤の分散液を第2の紙基材シートに塗布して顔色剤シートを作成し、得られた両シートを組合せて感圧複写紙を製造することができる。その際、本発明の記録材料を発色性染料分散液若しくは顔色剤の分散液のいずれか又は両方の分散液中に分散させる。

【0054】感圧複写紙は、発色性染料の有機溶媒溶液を内包するマイクロカプセルが下面に塗布担持されてなる上層紙と、顔色剤（酸性物質）が上面に塗布担持されてなる下層紙とからなるユニットからなっているもよく、あるいは、発色性染料の有機溶媒溶液を内包するマイクロカプセルと顔色剤とが同一の紙面に塗布されてなるいわゆるセルフコンテンツペーパーであってもよい。顔色剤としては、前記感圧記録材料用の顔色剤として用いることができるものとして列記したものと同等なものが挙げられる。

【0055】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りがない限り「部」は、「重量部」を意味する。また、画像濃度（マクベス値）は、マクベス反射濃度計（商品名：RD-514、使用フィルター：#106、マクベス社製）で測定した。

【0056】実施例1（感熱記録紙の調製）

まず、下記成分を含む分散液（A～E液）を調製した。各成分は、それぞれサンドグラインダーで十分に摩砕したものを用いた。

・材料分散液（A液）

3-ジ-*n*-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン16部をポリビニルアルコール10%水溶液84部に分散させたもの

・顔色剤分散液（B液）

N-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリン8部、4-ヒドロキシ-4'-イソフ

15

ロボキシジフェニルスルホン8部を、ポリビニルアルコール10%水溶液84部に分散させたもの

・増感剤分散液(C液)

シユウ酸ジ(4-メチルベンジル)16部をポリビニルアルコール10%水溶液84部に分散させたもの

・増感剤分散液(D液)

炭酸カルシウム27.8部をポリビニルアルコール10%水溶液26.2部及び水7.1部に分散させたものこれらの分散液を、A液1部、B液2部、C液1部、D液4部の割合で混合し、感熱記録紙用記録材料の塗布液を調製した。次いで、記録材料の塗布液をワイヤーロッド(商品名:ワイヤーバー、No. 12、ウェブスター社製)を使用して白色紙上に塗布(塗布量=乾燥重量で約5.5g/m<sup>2</sup>)し、乾燥した後、カレンダー掛け処理して、感熱記録紙を作成した。得られた感熱記録紙を目視観察した結果、地肌カブリは見られなかった。

【0057】実施例2

4-ヒドロキシ-4'-イソプロボキシジフェニルスルホンの代わりに、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを用いた以外は、実施例1に記載の方法と同様の方法で感熱記録紙を作成した。得られた感熱記録紙を目視観察した結果、地肌カブリは見られなかった。

【0058】実施例3

4-ヒドロキシ-4'-イソプロボキシジフェニルスルホンの代わりに、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを用いた以外は、実施例1に記載の方法と同様の方法で感熱記録紙を作成した。得られた感熱記録紙を目視観察した結果、地肌カブリは見られなかった。

【0059】比較例1

顔色剤分散液(B液)の代わりに、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン16部をポリビニルアルコール10%水溶液84部に分散させたものを用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録紙を作成した。

【0060】比較例2

顔色剤分散液(B液)の代わりに、N-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリン16部をポリビニルアルコール10%水溶液84部に分散させたものを用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録紙を作成した。

【0061】比較例3

顔色剤分散液(B液)の代わりに、4-ヒドロキシ-4'-イソプロボキシジフェニルスルホン16部をポリビニルアルコール10%水溶液84部に分散させたものを用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録紙を作

(9)

特開2002-301873

16

成した。

【0062】試験例1(動的発色感度)

実施例1~3及び比較例1~3で作成した感熱記録紙の一部を切り取り、これをそれぞれ試験紙とした。各試験紙について、感熱紙発色装置(商品名:TH-PMD型、大倉電気(株)製)を使用し、1ドットあたり0.38、0.50mJの各条件で熱を加え、市松模様にも飽和発色させ、その画像濃度(マクベス値)を測定した。測定結果を第1表に示す。第1表から明らかなように、実施例1~3の感熱記録紙は、比較例1~3の感熱記録紙と同程度の高い動的感度を有することがわかった。

【0063】

【表1】

第1表(動的発色感度の測定結果)

	画像濃度(マクベス値)	
	0.38 mJ/dot	0.5 mJ/dot
実施例 1	0.91	1.15
実施例 2	0.70	1.12
実施例 3	0.57	1.08
比較例 1	0.78	1.23
比較例 2	0.40	1.07
比較例 3	0.85	1.14

【0064】試験例2(耐湿熱性試験)

実施例1~3及び比較例1~3で作成した感熱記録紙の一部を切り取り、試験例1と同様にして飽和発色させた。飽和発色させた各試験紙を恒温恒湿槽(GL-42型、二葉科学(株)製)中、50℃、湿度80%で24時間保持した。飽和発色直後及び恒温恒湿槽で24時間保持した後の画像濃度(マクベス値)を測定した。測定結果を第2表に示す。第2表から明らかなように、実施例1~3の感熱記録紙は、比較例1~3の感熱記録紙に比べて優れた耐湿熱性を有することがわかった。

【0065】試験例3(耐熱性試験)

実施例1~3及び比較例1~3で作成した感熱記録紙の一部を切り取り、試験例1と同様にして飽和発色させた。飽和発色させた各試験紙を定温恒温器(DK-400型、ヤマト科学(株)製)中、90℃で24時間保持した。飽和発色直後及び定温恒温器で24時間保持した後の画像濃度(マクベス値)を測定した。測定結果を第2表に示す。第2表から明らかなように、実施例1~3の感熱記録紙は、比較例1~3の感熱記録紙に比べて優れた耐熱性を有することがわかった。

【0066】

【表2】

(10)

特開2002-301873

17

18

第2表 (耐湿熱性試験、耐熱性試験の測定結果)

	試験前		耐湿熱性試験後		耐熱性試験後	
	マクベス値	マクベス値	残存率(%)	マクベス値	残存率(%)	
実施例 1	1.23	1.25	101	1.20	97	
実施例 2	1.23	1.27	103	1.23	100	
実施例 3	1.20	1.25	104	1.27	106	
比較例 1	1.27	1.17	92	1.06	83	
比較例 2	1.23	0.51	42	0.36	30	
比較例 3	1.23	1.28	105	1.20	106	

## 【0067】試験例4 (耐光性試験)

実施例1～3及び比較例1～3で作成した感熱記録紙の一部を切り取り、試験例1と同様に飽和発色させた。次いで、各試験紙に、耐光性試験機(商品名:紫外線ロングライフフードメーター FAL-5型、スガ試験機(株)製)を使用して、波長380nmの紫外線の照射24時間後又は72時間後の各試験紙の画像濃度\*

\* (マクベス値)を測定した。測定結果及び残存率(=画像濃度(試験後)/画像濃度(試験前)×100)を第3表にまとめて示す。第3表から明らかなように、実施例1～3の感熱記録紙は、比較例1～3の感熱記録紙と同程度の優れた耐光性を有することがわかった。

【0068】

【表3】

第3表 (耐光性試験の測定結果)

	試験前	照射24時間後		照射72時間後	
	マクベス値	マクベス値	残存率(%)	マクベス値	残存率(%)
実施例 1	1.23	0.94	76	0.73	59
実施例 2	1.23	1.08	88	0.95	77
実施例 3	1.20	0.90	83	0.91	76
比較例 1	1.27	1.00	79	0.82	64
比較例 2	1.23	1.11	91	0.99	80
比較例 3	1.23	0.42	34	0.19	16

## 【0069】試験例5 (耐可塑性剤試験)

実施例1～3及び比較例1～3で作成した感熱記録紙の一部を切り取り、試験例1と同様に飽和発色させた。次いで、各試験紙の発色面に塩化ビニルラップフィルム(可塑性剤が含まれているもの)を密着させ、その状態のまま、25℃で8時間保持した。飽和発色直後及び25℃で8時間保持した後の画像濃度(マクベス値)を測定した。測定結果を第4表に示す。第4表から明かなように、実施例1～3の感熱記録紙は、比較例1～3の感熱記録紙に比べて優れた耐可塑性剤性を示すことがわかった。

## ※【0070】試験例6 (耐水性剤試験)

実施例1～3及び比較例1～3で作成した感熱記録紙の一部を切り取り、試験例1と同様に飽和発色させた。次いで、各試験紙を、25℃で7日間純水中に浸漬させ、飽和発色直後及び7日間純水中に浸漬した後の画像濃度(マクベス値)を測定した。測定結果を第4表に示す。第4表から明かなように、実施例1～3の感熱記録紙は、比較例1～3の感熱記録紙に比べて優れた耐水性を示すことがわかった。

【0071】

【表4】

第4表 (耐可塑性剤性、耐水性試験の測定結果)

		試験前		耐可塑性試験後		耐水性試験後	
		マクベス値	マクベス値	残存率(%)	マクベス値	残存率(%)	
実施例 1	2	1.26	0.27	21	1.06	84	
実施例 2	1	1.21	0.48	38	1.08	89	
実施例 3	1	1.20	0.71	59	1.09	91	
比較例 1	1	1.23	0.50	41	0.96	78	
比較例 2	2	1.22	0.15	13	0.79	65	
比較例 3	3	1.18	0.24	20	0.92	77	

【0072】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、地肌カブリがなく、動的発色感度が優れ、かつ画像の保

存性、特に耐湿熱性、耐熱性、耐光性、耐可塑性剤性、耐水性等に優れた記録材料及び記録シートが提供される。



(11)

特開2002-301873

フロントページの続き

(72)発明者 藤井 博  
千葉県市原市五井南浜岸12-54 日本曹達  
株式会社機能製品研究所内

(72)発明者 肥高 友也  
千葉県市原市五井南浜岸12-54 日本曹達  
株式会社機能製品研究所内  
Fターム(参考) 2H026 AA07 BB25 BB30 BB32 BB35  
BB39  
4H006 AA03 AB76 TA02 TB13 TC32  
TN30